

⑫ 公開特許公報 (A) 昭62-254394

⑤Int.CI.
H 05 B 33/14
C 09 K 11/00

識別記号
7254-3K
F-7215-4H

④公開 昭和62年(1987)11月6日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑤発明の名称 薄膜E L素子及びその製造法

②特願 昭61-97179
③出願 昭61(1986)4月25日

④発明者 横山 昌夫 神戸市垂水区塩屋町6丁目31番17号 三青荘
④発明者 七尾 勉 神戸市須磨区中落合1丁目1番地413-106
④出願人 鏡淵化学工業株式会社 大阪市北区中之島3丁目2番4号
④代理人 弁理士 伊丹 健次

明 余田

1. 発明の名称

薄膜E L素子及びその製造法

2. 特許請求の範囲

1. 多結晶硫化亜鉛薄膜を用いたE L素子において、硫化亜鉛の粒界に絶縁性金属酸化物を析出させた層を有することを特徴とする薄膜E L素子。

2. 硫化亜鉛薄膜が粒子堆積構造を有していることを特徴とする特許請求範囲第1項記載の薄膜E L素子。

3. 多結晶硫化亜鉛薄膜を用いたE L素子を製造するに際し、硫化亜鉛の粒界に絶縁性金属酸化物を析出させることを特徴とする薄膜E L素子の製造法。

4. 硫化亜鉛薄膜を成膜後、金属酸化物前駆体溶液を硫化亜鉛薄膜上に塗布乾燥した後加熱処理をすることにより、硫化亜鉛粒子の粒界に絶縁性金属酸化物を析出させる特許請求の範囲第3項記載の製造法。

5. 塗布法硫化亜鉛薄膜の成膜時に、予め塗布液中に絶縁性金属酸化物前駆体溶液を加えておき硫化亜鉛薄膜合成と同時に粒界に絶縁性金属酸化物を析出させる特許請求の範囲第3項記載の製造法。

6. 金属酸化物前駆体溶液中にコロイド状硫化亜鉛を加えて均一に分散させたのち、基板上に塗布し乾燥後加熱処理を施して硫化亜鉛粒子の粒界に絶縁性金属酸化物を析出させる特許請求の範囲第3項記載の製造法。

7. 硫化亜鉛薄膜を成膜後、金属酸化物前駆体溶液を硫化亜鉛薄膜上に塗布乾燥した後加熱処理をすることにより、硫化亜鉛薄膜上に絶縁性金属酸化物薄膜を成膜するのと同時に、硫化亜鉛粒子の粒界に絶縁性金属酸化物を析出させる特許請求の範囲第3項記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は、多結晶硫化亜鉛薄膜を用いたエレクトロルミネッセンス(以下、E Lと略す)素子及

びその製造法に関する。

「従来の技術及び本発明が解決しようとする問題点」

II～VI族半導体である硫化亜鉛はEし素子を始めとする発光素子、蛍光体としての応用が進められて来ている。特にEし素子は全固体型、平面発光素子となる特色があり、能動型ディスプレー関連素子としての応用が期待されている。

Eし素子は駆動方式によって直流型及び交流型に分けられ、更には蛍光体層の種類によって薄膜で蛍光体層が構成される薄膜型、及び蛍光体をポリマー中に均一に分散させて複合化した膜厚のやや大きい分散型の2方式に分類されている。

このうち、薄膜型Eし素子用硫化亜鉛蛍光体薄膜は真空蒸着法、スパッタリング法、分子線エピタキシー(MBE法)、原子層エピタキシー法(ALD法)による製造方法が知られており、これらはすべて高真空中での成膜技術によるものである。高真空中での成膜技術ではピンホールの少ない、緻密な膜質が得られる反面、化学量論性にお

いて不安定で欠陥構造を多く含む膜質になる場合や、生産性に乏しく、原料が高価であったり、大面积の製膜が困難となるなどの問題点が指摘されている。

これらの問題点に対して、本発明者等は有機亜鉛化合物溶液の塗布加熱分解法によって、Eし用硫化亜鉛薄膜を常圧プロセスで作る技術を発明し、先に特許出願済みである(特願昭60-85282号)。この方法は、上記問題点の解決以外に、溶液の段階で種々の活性剤を添加することが可能であり、活性剤はそのまま膜中に残る為添加量の制御が容易であり、膜中のこれらの活性剤の濃度分布が均一であること、欠陥を作りにくいことから、薄膜Eし用材料としての基本性能としては非常に優れていることが判明している。

しかしながら、薄膜Eしにした場合、前述の真空技術により成膜された硫化亜鉛薄膜の微細構造は、柱状構造をしており緻密性に優れているのに対し、塗布法硫化亜鉛薄膜の微細構造は、いわゆる粒子堆積構造をしているため上記より緻密性

においてやや劣り、そのためこの膜に電場を与えると発光に関与しない漏れ電流が大きくなってしまい、素材は優れていながら膜質がやや劣るため輝度が上がらなかったり、発光効率の低い膜という新たな問題点が発生し、その解決をはかる必要が生じて来ている。

「問題点を解決するための手段」

本発明者等は、上記の問題点を解決するため観察研究の結果、この粒子堆積構造の硫化亜鉛薄膜の粒界に絶縁性金属酸化物を析出させて緻密性及び耐電圧特性を向上させることにより、既存の真空技術による薄膜Eし素子と同等以上の輝度並びに発光効率を有する性能が得られることを見出した。本発明を完成するに至った。

即ち、本発明の第1は多結晶硫化亜鉛薄膜を用いたEし素子において、硫化亜鉛の粒界に絶縁性金属酸化物を析出させた層を有することを特徴とする薄膜Eし素子を、本発明の第2は多結晶硫化亜鉛薄膜を用いたEし素子を製造するに際し、硫化亜鉛の粒界に絶縁性金属酸化物を析出させるこ

とを特徴とする薄膜Eし素子の製造法をそれぞれ内容とするものである。

本発明の硫化亜鉛の粒界に絶縁性金属酸化物を析出させた層を有するEし用薄膜は、下記の方法により製造することができる。

① 硫化亜鉛薄膜を成膜後、金属酸化物前駆体溶液を硫化亜鉛薄膜上に塗布乾燥した後加熱処理をすることによって、硫化亜鉛粒子の粒界に絶縁性金属酸化物を析出させる。

② 塗布法硫化亜鉛薄膜の成膜時に、予め塗布液中に絶縁性金属酸化物前駆体溶液を加えておき、硫化亜鉛薄膜合成と同時に粒界に絶縁性金属酸化物を析出させる。

③ 金属酸化物前駆体溶液中にコロイド状硫化亜鉛を加えて均一に分散させたのち、基板上に塗布し乾燥後加熱処理を施して硫化亜鉛粒子の粒界に絶縁性金属酸化物を析出させた構造の薄膜を作る。

これらの3方法のうち、①の方法において、硫化亜鉛の粒界に絶縁性金属酸化物が析出している

層が少なくとも100層以上、好ましくは300層以上必要である。このため、例えば金属酸化物前駆体溶液の粘度を低くして硫化亜鉛薄膜の内部への含浸効率を高めたり、塗布方法としてディップビング法、スピンドルコート法、ロールコート法、スクリーン印刷による塗布法等を採用すること等が考えられる。又①の方法では塗布加熱分解法によって成膜された硫化亜鉛薄膜上に更に金属酸化物前駆体溶液を塗布し加熱分解によって絶縁性金属酸化物を生成させるので、金属酸化物前駆体溶液の塗布厚さを調整する等して硫化亜鉛薄膜、硫化亜鉛の粒界に絶縁性金属酸化物を析出させた膜、絶縁性金属酸化物膜の三層構造を有する薄膜を一挙に製造することができる利点がある。

②、③の方法は、1回の塗布焼成工程によって本発明の効果が得られる利点がある反面、加熱雰囲気が不活性ガス雰囲気あるいは硫化雰囲気となる為、残留カーボン、不用の硫化物等の副生を防いで膜の可視光透過性を保つ必要上、金属酸化物前駆体溶液の種類を①より更に限定する必要があ

る。

又、焼成後の膜中において硫化亜鉛に対する金属酸化物の組成比が0.5以下、特に好ましくは、0.3から0.03の範囲であることが本発明の効果を得る為の必要な条件である。

本発明に用いられる絶縁性金属酸化物としては、可視光に対して透明性があり体積固有抵抗値で $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることが好ましく、例えばB、Be、Mg、Al、Si、Ca、Ga、Ge、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Sb、Sn、In、Ba、Pb、Bi、Ta、W、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Cd、Tb等の金属酸化物が挙げられ、中でもB、Mg、Al、Si、Ga、Ge、Ti、Y、Zr、Nb、Sb、Sn、Pb、Bi、Ta、La、Smが特に本発明に好ましい結果を与える。又、上記の金属から選ばれる2種以上の複合金属酸化物も同様に本発明に有用である。

これらの金属を含む金属酸化物前駆体溶液を用

いて、前述①～③に記載された方法によって硫化亜鉛の粒界に絶縁性金属酸化物を析出させた膜を作ることができる。金属酸化物前駆体溶液としては、加水分解、熱分解によって所望する金属酸化物を副生物を作ることなく速やかに生成するものが好ましく、例えば上記金属のアルコキシド、カルボン酸塩、キレート化合物、硝酸塩及びこれらの官能基を含む錯化合物を前駆体として含まれる溶液が挙げられる。これらのうち金属アルコキシドでは、炭素数1～5の炭化水素を含むアルコキシ基あるいはこの官能基の内一部をカルボキシル基、タージケトン基等のキレート基で置換された化合物、炭素数1～10迄のカルボン酸の上記金属塩、硝酸塩が特に好ましい結果をもたらす。

金属酸化物前駆体の溶解に用いられる溶媒は、前駆体の種類、コーティングの方法、前述の①～③の成膜法に応じて適宜選定する必要があるが、具体例として水；炭素数1～20迄の1価又は多価アルコール；これらのアルコールと脂肪酸、酛酸、アロビオン酸等のカルボン酸とのエステル；炭

素数20迄のケトン、エーテル；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族溶媒；メチルセルソルブ、エチルセルソルブ等のグリコールエーテル類；N-メチルジピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等の窒素含有有機溶媒のうちの一種又は二種以上の混合溶媒が挙げられる。

又、これらの金属酸化物前駆体の希釈率は化合物の種類にもよるが通常金属含有量として1～30重量%の範囲で用いるのが好ましい。

これらの塗布方法としては、浸漬塗布法、スピンドルコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、スプレー塗布法等の通常用いられる薄膜のコーティング方法の応用が可能である。又塗布後の乾燥温度は用いられる溶媒の種類に応じて適宜調整する必要があり、50～250℃の範囲で行われる。更に加熱処理温度は膜中に含まれる有機成分の除去、膜の緻密化促進の為通常350℃以上で、基板の耐熱性にもよるが700℃以下の温度で15分以上加熱される。加熱部

囲気は蛍光体薄膜中の硫化亜鉛が酸化するのを防ぐ為、窒素、アルゴン等の不活性ガスを用いるのが好ましいが炭化物の生成を防ぐ為5モル%以下の酸素を混入させる場合もある。

これら①～④の方法で得られるEJ用薄膜は硫化亜鉛の製法に由来して粒子堆積構造を有しているが硫化亜鉛に加えるドーパント、あるいはこれらの製膜方法によって粒径、膜厚の調整が可能であるが、EJ素子発光層に106V/cm以上の高電界がかかる為、駆動電圧と発光効率、輝度のバランスから、構成している硫化亜鉛の粒径は0.01～0.5μm、膜厚は0.03～2.0μmの範囲が実用的である。

更に本発明で効果が明らかとなった硫化亜鉛の粒界に絶縁性金属酸化物を析出させた層によって膜の発光効率、耐電圧が向上するが、この層の生成の確認は膜の深さ方向の表面分析(ESCA、SIMS)、分析電子顕微鏡(SETEM)による解析、あるいは膜の断面を希酸等でエッティング処理したのち走査電子顕微鏡で観察することによっ

て可能となる。

これら本発明によるEJ薄膜を発光素子として用いるには、膜の厚さ方向に電圧をかけることで達成できるが、交流、直波等の駆動方式の違い、耐温性、寿命の点等からデバイスの構造を種々工夫する必要がある。例えば、直接駆動方式ならば上記②、③による膜が適しているが、直接膜の両端に電極を作るか電子注入側の電極との間にMIS構造となる様な絶縁膜を設けると良い。交流駆動型のデバイスにおいては発光層は①から④のどれでも良好な結果が期待でき、この膜の片側若しくは両側に絶縁膜を更に加えて発光輝度の安定あるいは長寿命化を図ることができる。

「実施例」

以下、実施例及び比較例をもって本発明を更に詳しく説明するが、当然ながら本発明は実施例のみに限定されるものではない。

実施例1

2-Eチルヘキサン酸亜鉛(金属亜鉛含有率15.0wt%)25.0gとマンガンジアセチルアセ

トナート72.6mg(亜鉛に対して0.5mol%)をベンゼン50.0gに溶かし、更にリノール酸25.0gを加え攪拌して硫化亜鉛膜生成用前駆体溶液を作った。この溶液を、錫をドーピングした酸化インジウムからなる透明導電膜(以下、ITOと略す)2000Åを製膜した厚さ約1.1μmで50μm角の無アルカリ耐熱ガラス基板上に、スピンドローターを用いて2000rpmにてコーティングし、更に110℃30分乾燥後、大気中600℃1時間加熱した後、引き続ぎ硫化水素雰囲気中400℃30分処理して、膜厚約4000ÅのEJ素子用の透明な硫化亜鉛薄膜を得た。この試料をAとする。

又、上記のITO基板上に比較試料として、マンガンを0.5mol%ドーピングした硫化亜鉛のターゲットを用いて、基板温度180℃、製膜速度約5Å/sec、製膜時の真空度 2×10^{-6} の条件で電子ビーム蒸着を実施して、膜厚約4000Åの硫化亜鉛膜を作った。この試料をBとする。

テトラエチルシリケートの4量体50.0gにエチルアルコール200gを加え、攪拌しながら無水酢酸5.0g徐々に加えて反応させて加水分解条件をコントロールしたSiO₂膜形成用塗布液を調整した。(Si濃度8.0wt%)

この溶液中に試料A及びBを浸漬し15cm/m²の引き上げ速度にて大気中に引き出し、次に100℃15分間乾燥したのち窒素雰囲気下600℃1時間焼成した。

これらの試料の断面を希塩酸でエッティングした後、走査電子顕微鏡で観察したところ、試料Aにコーティングしたもののは粒子堆積構造の硫化亜鉛薄膜と約1000Åの粒界にSiO₂が析出した層、そして約1000ÅのSiO₂膜の3層構造であった。この試料をCとする。

一方、試料Bにコーティングしたものの断面は柱状構造の硫化亜鉛層と約1500ÅのSiO₂膜の2層構造であった。この試料をDとする。

これらの試料A～Dの表面に電極としてアルミニウムを蒸着して下地の透明導電膜の間に、交流

(50 Hz) 電圧を与えて輝度-電圧特性を測定して図-1にプロットした(デバイスのサイズ5mm角)。この図から分かる通り、試料Cは既存の真空技術による発光層(例えば試料B又はD)に較べて同等以上の性能を示すことから、本発明の効果は明らかである。

比較例1

実施例1で作った試料A(塗布法硫化亜鉛膜)及びB(EB蒸着法硫化亜鉛膜)の上に、マグネットロансパッタリング装置でSiO₂ターゲットを用いて、約10 A/secの製膜速度にて約2000 ÅのSiO₂膜を作った。この試料をE及びFとする。

この試料E、Fの断面を酸でエッチングした後、走査電子顕微鏡で観察したところ、双方の試料とも硫化亜鉛の粒界にSiO₂が析出している層は見つからなかった。

又このE、F膜の表面にアルミニウム電極を作り、下地膜との間に交流電圧を与えてEL特性を評価したところ、EはFに比べて発光輝度耐電圧

ともにかなり劣っていることが判明した。

実施例2

アルミニウムブトキシジイソプロポキシド20.0 gを酢酸イソプロピル75.0 gに溶かし、攪拌しながらアセチルアセトン5.0 gを加えて、酸化アルミニウム形成用前駆体溶液を作った。この溶液中に実施例1で用いた試料A、Bに引き上げ速度10 cm/minで浸漬塗布した後、アルゴンガス中700°C 1時間加熱したのち、試料A、Bと共に膜上にアルミニウムを蒸着してEL素子を作った。この試料をG、Hとする。

この素子に交流電圧を印加して発光特性を測定し、これらの性能評価結果を図-2にまとめた。これから分かる通り、酸化アルミニウムをコーティングした試料GはEB蒸着法による試料Bを上回り、Hと同等以上の性能を示しており本発明の効果が如実に現れている。

尚、この試料Gを表面分析の結果、硫化亜鉛と酸化アルミニウムの混在層が約800 Å出来ており、この層による発光効率の性能向上効果による

ものと判明した。

実施例3

ビスマストリイソプロポキシド25.0 gをイソプロピルアルコール150.0 gに溶解したのち、加水分解速度調整の為3.5 gのアセチルアセトンと2.0 gの無水酢酸を加え、加熱還流をして酸化ビスマト形成用前駆体溶液とした。

次に、共沈法によって作られた硫化亜鉛コロイド(マンガン約1.0重量%ドープ)65 gを加え、十分に攪拌して半透明のペースト状とし、これを実施例1で用いたITO基板上にスピンドルコーターでコーティングし、更に乾燥後、空素中600°Cで1時間焼成して透明な薄膜を得た。

段差計を用いて膜厚を測定した結果、この膜の厚さは、約5500 Åであった。更に、この膜上にアルミニウム蒸着して交流電圧を印加したところ昼間の室内でも視認出来る十分な輝度のEL発光が得られた。

実施例4

アクリル酸亜鉛(金属亜鉛含有量31wt%)

20 gとマンガンジアセチルアセトナート0.17 gそしてエチルアルコール60 gを加えて攪拌して均一溶液としたのち、実施例1で用いたSiO₂膜形成用塗布液を10 g更に加えて攪拌し前駆体溶液とした。この溶液中にITO基板を浸漬させたのち、15 cm/minの速度で引き上げ80°Cで1時間乾燥して透明な硬化膜を得た。

この膜を酸化雰囲気中450°Cで加熱して有機成分を除去し、次に硫化水素にガス置換して1時間加熱した。更に窒素雰囲気に変えて600°Cで1時間加熱処理して、膜厚5000 Åの透明な薄膜を得た。

この膜の表面分析をESCA及びSIMSにより実施したところ、含まれている元素成分(Zn、S、Mn、Si、O)が共に深さ方向にほぼ一定であることが判明した。又、1N塩酸水溶液中に実施例1で用いた試料A、Bと共にこの基板を30分浸漬して取り出したところ、SiO₂成分を含まない試料A、Bの膜は完全にエッチングされているのに対してこの膜は殆ど変化がみられない

かった。このことは、添加した S + O_x 成分が膜中に均一に偏折していることによるものと考えられる。

又、この膜上にアルミニウム電極を付け交渉電場を印加したところ、試料 A に比べて約 5 倍以上の耐電圧及び発光輝度を示しており、本発明の効果が極めて大きいことが分かった。

「作用・効果」

以上通り、本発明によれば、例えば酸化亜鉛バリスタが粒界に酸化ビスマス等の高抵抗層を析出させている構造と同様に、硫化亜鉛粒子の粒界に絶縁性酸化物を析出させることによって、電場を印加した場合に生じる粒界の漏れ電流を減少させ発光効率を向上させる。更には、この効果以外に硫化亜鉛薄膜の緻密性を向上させて耐電圧特性を上げると共に、ピンホールによる膜の短絡防止効果も得られる。

4. 図面の簡単な説明

図-1 及び図-2 は、いずれも輝度-電圧特性を示すグラフである。

図-1

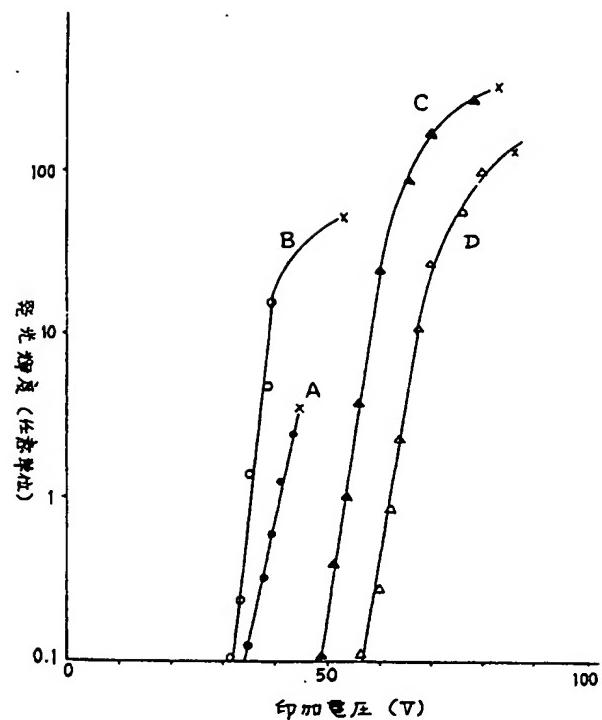


図-2

